

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
18. August 2005 (18.08.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/075381 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C04B 40/00**,
40/00 // (C04B 22/06, 22/14, 24/04)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/050497

(22) Internationales Anmeldedatum:
4. Februar 2005 (04.02.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
04002676.7 6. Februar 2004 (06.02.2004) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): SIKA TECHNOLOGY AG [CH/CH]; Zugerstrasse
50, CH-6340 Baar (CH).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LINDLAR, Benedikt
[DE/DE]; Eichbühlstrasse 35, 78467 Konstanz (DE).
WOMBACHER, Franz [CH/CH]; Rebbergstrasse 4,
CH-8917 Oberlunkhofen (CH). SCHÜRCH, Heinz
[CH/CH]; Schüelistrasse 1126, CH-5728 Gontenschwil
(CH). MÄDER, Urs [CH/CH]; Schwalbenweg 81,
CH-8500 Frauenfeld (CH).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: WATER-BASED COAGULATING AND HARDENING ACCELERATOR FOR HYDRAULIC BINDERS AND
METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF

(54) Bezeichnung: WASSERBASIERENDER ERSTARRUNGS- UND ERHÄRTUNGSBESCHLEUNIGER FÜR HYDRAULI-
SCHE BINDEMittel SOWIE VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG

(57) Abstract: A water-based coagulating and hardening accelerator for hydraulic binding agents, comprising sulfate, aluminum
and organic acid. The molar ratio of aluminum to organic acid is less than 0.65. Preferably, the molar ratio of aluminum to carboxylic
acid is less than 0.60 and greater than 0.38.

(57) Zusammenfassung: Ein wasserbasierender Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger für hydraulische Bindemittel umfasst
Sulfat, Aluminium und organische Säure, wobei ein Molverhältnis von Aluminium zur organischen Säure kleiner als 0.65 ist. Vor-
zugsweise ist ein Molverhältnis von Aluminium zu Karbonsäure kleiner als 0.60 und grösser als 0.38.



WO 2005/075381 A1

5

10

**Wasserbasierender Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger für
hydraulische Bindemittel sowie Verfahren zu dessen Herstellung**

Technisches Gebiet

15

Die Erfindung geht aus von einem Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger für hydraulische Bindemittel nach dem Oberbegriff des ersten Anspruches.

20

Die Erfindung geht ebenfalls aus von einem Verfahren zur Herstellung eines Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger für hydraulische Bindemittel nach dem Oberbegriff des unabhängigen Verfahrensanspruches.

Stand der Technik

25

30

Es sind viele Substanzen bekannt, welche das Abbinden und Erhärten von Beton beschleunigen. Gebräuchlich sind beispielsweise stark alkalisch reagierende Stoffe wie Alkalihydroxide, Alkalicarbonate, Alkalisilikate, Alkalialuminate und Erdalkalichloride. Bei den stark alkalisch reagierenden Stoffen können jedoch unerwünschte Belästigungen des Verarbeiters, wie Verätzungen, auftreten und sie reduzieren die Endfestigkeit und die Dauerhaftigkeit des Betons.

Aus der EP 0 076 927 B1 sind alkalifreie Abbindebeschleuniger für hydraulische Bindemittel bekannt, welche diese Nachteile vermeiden sollen. Zur Beschleunigung des Abbindens und Erhärtens eines hydraulischen Bindemittels, wie Zement, Kalk, hydraulischer Kalk und Gips sowie daraus hergestelltem Mörtel und Beton, werden dem Gemisch, welches das genannte Bindemittel enthält, von 0.5 bis 10 Gew.%, bezogen auf das Gewicht dieses Bindemittels, eines alkalifreien Abbinde- und Erhärtungsbeschleuniger zugegeben, wobei dieser Beschleuniger Aluminiumhydroxid enthält.

10 Solche Mörtel und Betone sind durch das beschleunigte Abbinden und Erhärten besonders gut geeignet als Spritzmörtel und -beton.

Aus der EP 0 946 451 B1 sind Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger in gelöster Form für hydraulische Bindemittel bekannt, welche beim Spritzen des Betons leichter dem Beton zugemischt werden können. Ein solcher Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger besteht unter anderem aus Aluminiumhydroxid, Aluminiumsalzen und organischen Carbonsäuren.

Solche bekannten Beschleuniger enthalten relativ viel Aluminiumsalze und zur Herstellung wird amorphes Aluminiumhydroxid benötigt, welches sehr teuer ist.

20 Um die Herstellung solcher Beschleuniger zu ermöglichen, muss das Wasser für die Reaktion auf ca. 60 – 70°C erwärmt werden. Weitere Nachteile solcher Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger sind zudem eine relativ geringe Frühfestigkeit in den ersten Stunden und Tagen und die ungenügende Stabilität der Lösung.

25

Darstellung der Erfindung

30 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, bei einem wasserbasierenden Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger für hydraulische Bindemittel der eingangs

genannten Art eine möglichst hohe Festigkeit bei möglichst langer Stabilitätsdauer des Beschleunigers zu erzielen.

Erfindungsgemäss wird dies durch die Merkmale des ersten Anspruches erreicht.

5

Die Vorteile der Erfindung sind unter anderem darin zu sehen, dass durch die erfindungsgemässen Beschleuniger eine hohe Stabilität, d.h. Stabilisierung der Beschleuniger-Lösung erzielt wird und dass hohe Festigkeiten in den ersten Stunden und Tagen erzielt werden.

10

Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung ergeben sich aus der Beschreibung und den Unteransprüchen.

15

Weg zur Ausführung der Erfindung

20

Erfindungsgemässe wasserbasierende Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger für hydraulische Bindemittel sind auf verschiedenen Wegen herstellbar, wobei ein Molverhältnis von Aluminium zur organischen Säure kleiner als 0.65 ist.

Wasserbasierender Beschleuniger bezeichnet dabei einen Beschleuniger, der als Lösung, mit teilweise fein dispergierten Partikeln oder als Dispersion auftreten kann.

25

Ein solcher erfindungsgemässer wasserbasierender Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger umfasst vorteilhafterweise (in Gew.-%):

30

- 14,4 bis 24,9% Sulfat,
- 4 bis 9,7% Aluminium (bzw. 7,6 bis 18,3% Al_2O_3)
- 12 - 30% organische Säure,

- 0 – 10% Erdalkali
- 0 - 10% Alkanolamin,
- 0 - 5.0% Fließmittel,
- 0 – 20% Stabilisator,

5 - sowie Wasser, wobei ein Molverhältnis von Aluminium zur organischen Säure kleiner als 0.65 ist.

Der Aluminium-Gehalt angegeben als Al_2O_3 wird vorzugsweise kleiner als 14%, besonders bevorzugt kleiner als 13% und insbesondere kleiner als 12% Al_2O_3 gewählt.

10

Die vorgenannten Stoffe sind dabei vorteilhafterweise als Ionen in Lösung anzutreffen, können jedoch auch in komplexierter Form oder ungelöst im Beschleuniger auftreten. Dies ist insbesondere der Fall, wenn der Beschleuniger als Lösung mit teilweise fein dispergierten Partikeln oder als Dispersion auftritt.

15

Ein erfindungsgemässer wasserbasierender Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger für hydraulische Bindemittel ist zum Beispiel herstellbar aus $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ Aluminiumsulfat, $\text{Al}(\text{OH})_3$ Aluminiumhydroxid und organischer Säure in wässriger

20 Lösung, wobei ein Molverhältnis von Aluminium zur organischen Säure kleiner als 0.65 ist.

Zur Herstellung eines bevorzugten erfindungsgemässen wasserbasierenden Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger werden vorteilhafterweise verwendet

25 (in Gew.-%):

- 30 - 50% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ Aluminiumsulfat,
- 5 - 20% $\text{Al}(\text{OH})_3$ Aluminiumhydroxid,
- 12 - 30% organische Säure,
- 0 – 10% Erdalkalihydroxid

30

- 0 – 10% Erdalkalioxid
- 0 - 10% Alkanolamin,
- 0 - 5.0% Fließmittel,

- 0 – 20% Stabilisator,
- Rest Wasser, wobei ein Molverhältnis von Aluminium zur organischen Säure kleiner als 0.65 ist.

5

Dabei wird vorzugsweise ein Aluminiumsulfat mit ca. 17% Al_2O_3 verwendet, es können jedoch auch andere Gehalte verwendet werden, wobei dann allenfalls die zuzugebenden Mengen entsprechend angepasst werden müssen. Das Aluminiumsulfat kann auch durch eine Reaktion von Aluminiumhydroxid mit Schwefelsäure bei der Herstellung des Beschleunigers erzeugt werden, wobei sich entsprechend Sulfationen in der wässrigen Lösung bilden. Allgemein kann Aluminiumsulfat durch eine Reaktion einer basischen Aluminiumverbindung mit Schwefelsäure erzeugt werden.

10

15

Als Aluminiumhydroxid wird vorteilhafterweise amorphes Aluminiumhydroxid verwendet. Das Aluminiumhydroxid kann auch in der Form von Aluminiumhydroxidcarbonat, Aluminiumhydroxysulfat oder ähnlichem verwendet werden.

20

Als organische Säure wird vorzugsweise eine Carbonsäure, besonders bevorzugt eine Ameisensäure verwendet, es können jedoch auch andere gleichwirkende organischen Säuren wie z.B. Essigsäure verwendet werden. Allgemein können aber alle ein- oder mehrprotonigen Carbonsäuren verwendet werden.

Da im Beschleuniger Sulfat verwendet wird, wird als Erdalkalihydroxid vorzugsweise Magnesiumhydroxid $\text{Mg}(\text{OH})_2$ verwendet. Das gleiche gilt für das Erdalkalioxid so dass dann vorzugsweise Magnesiumoxid MgO verwendet wird.

Als Alkanolamin wird vorteilhafterweise Diethanolamin DEA verwendet.

25

Als Fließmittel wird vorteilhafterweise Polycarboxylate und besonders vorteilhaft Sika ViscoCrete® verwendet.

Als Stabilisator wird vorteilhafterweise Silicasol verwendet.

30

Zur Herstellung besonders vorteilhafter Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger werden im wesentlichen verwendet (in Gew.-%):

- 30 - 50% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ Aluminiumsulfat, vorzugsweise 35 - 45%, insbesondere 35 - 38%, und / oder
- 5 - 20% $\text{Al}(\text{OH})_3$ Aluminiumhydroxid, insbesondere 7 - 15%, und / oder
- 15 - 23% organische Säure und / oder
- 5 - 1 - 10% Erdalkalihydroxid, insbesondere 2 - 6%, und / oder
- 1 - 5% Erdalkalioxid und / oder
- 1 - 3% Alkanolamin und / oder
- 0.1 - 3.0% Fließmittel, insbesondere 0.1 bis 1.0 % und / oder
- 0 - 10% Stabilisator
- 10 - Rest Wasser, wobei ein Molverhältnis von Aluminium zur organischen Säure kleiner als 0.65, bevorzugt kleiner als 0.60, besonders bevorzugt kleiner als 0.55 und insbesondere kleiner als 0.50 ist.

Das Molverhältnis von Aluminium zur organischen Säure liegt bevorzugt in einem Bereich von 0.38 bis 0.65, besonders bevorzugt in einem Bereich von 0.38 bis 0.60, insbesondere zwischen 0.50 und 0.60. Unterhalb einem Wert von 0.38 wird der pH Wert relativ niedrig und es muss ein sehr hoher Anteil an Säure verwendet werden, zudem ist teilweise die Stabilität nicht mehr gewährleistet.

20

Im Vergleich zu herkömmlichen Abbindebeschleunigern ist sowohl die Menge des bei der Herstellung verwendeten Aluminiumsulfats als auch insbesondere des Aluminiumhydroxids um bis zu 10% respektive 38% reduziert. Bevorzugt werden bei der Herstellung des Beschleunigers bis zu 10% Magnesiumhydroxid und / oder eine entsprechende Menge Magnesiumoxid verwendet. Die reine Mg-Menge bezogen auf die gesamte Beschleuniger-Menge beträgt dabei 0 bis 4,2%, bevorzugt 0,8 bis 2,9%, besonders bevorzugt 1,3 bis 2,1%.

Das Verhältnis von Aluminium zur organischen Säure wird durch den gegenüber bekannten Beschleunigern erhöhten organischen Säuregehalt auf einen Wert kleiner 0.65, vorzugsweise kleiner 0.60, eingestellt und der pH-Wert durch bis 5% Alkanolamin auf pH 3 - 4 eingestellt.

Durch die um bis zu 25% verringerte Menge des bei der Herstellung eingesetzten Aluminiums wird die Sulfatbeständigkeit gefördert. Dies ist ein Vorteil gegenüber
5 herkömmlichen Beschleunigern, bei denen die Sulfatbeständigkeit durch den Beschleuniger drastisch verschlechtert wird. Die Verringerung der Sulfatbeständigkeit durch Aluminium-Eintrag wird insbesondere dadurch hervorgerufen, dass die Aluminatphasen eine besondere Affinität für Sulfat aufweisen. Das zusätzliche Aluminium erhöht den Anteil der Aluminatphasen im Beton, welche dann bei äusserer
10 Sulfateinwirkung auf den ausgehärteten Beton einen nicht unwesentlichen Kristallisationsdruck durch Ettringitbildung hervorrufen und so zu Schäden führen. Der Aluminium-Gehalt angegeben als Al_2O_3 wird deshalb vorzugsweise kleiner als 14%, besonders bevorzugt kleiner als 13% und insbesondere kleiner als 12% Al_2O_3 gewählt.

15 Wird bei der Herstellung des Beschleunigers Magnesiumhydroxid und / oder -oxid verwendet, steigt durch die starke Reaktion des Magnesiumhydroxids und / oder -oxids mit der organischen Säure die Temperatur der Mischung so stark, dass das Wasser für diese Ansätze nicht aufgeheizt werden muss. Die weiteren Komponenten werden dann dieser erhitzten Mischung zugegeben. Die Komponenten können
20 aber auch in anderer beliebiger Reihenfolge zugegeben werden. Dies vereinfacht den Prozess und es wird weniger Energie benötigt. Ein zusätzlicher Vorteil der Verwendung von Magnesium ist die durch die Magnesiumionen bewirkte deutlich höhere Lagerstabilität der Beschleuniger. Bereits bei einem Gehalt von 1 Gew.-%
25 an Magnesiumhydroxid bei der Herstellung wird eine gute Lagerstabilität erzielt. Bei höheren Gehalten beträgt die Lagerstabilität mindestens vier Monate. Durch die Verwendung von Magnesiumhydroxid und / oder -oxid kann der Beschleuniger auch deutlich billiger hergestellt werden, da teures Aluminiumhydroxid ersetzt werden kann. Zusätzlich wird die Stabilität der Beschleuniger durch die verringerte
30 Aluminium-Menge positiv beeinflusst. Durch die reduzierte Aluminiummenge wird auch die Sulfatbeständigkeit erhöht.

Auch die Entwicklung der Druckfestigkeit des Spritzbetons in den ersten Stunden und Tagen wird sehr positiv beeinflusst und ist besser als bei herkömmlich verwendeten Beschleunigern.

5

Ausführungsbeispiele

Es wurden mehrere Proben erfindungsgemässer Beschleuniger gemäss den in Tabelle 1 angegebenen Werten hergestellt, wobei Aluminiumsulfat mit 17% Al_2O_3 und amorphes Aluminiumhydroxid verwendet wurde, und mit einem Vergleichsbeispiel B1 eines herkömmlichen Beschleunigers verglichen.

Beispiel	H_2O	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (17 % Al_2O_3)	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	HCOOH (85 %)	DEA
A1	17.20	15.00	41.00	1.30	22.50	3.00
A2	22.50	10.00	41.00	5.00	18.50	3.00
A3	25.00	13.50	37.00	1.30	20.50	2.70
A4	28.00	10.00	37.00	4.50	17.50	3.00
A5	19.8	15.0	41.2	0.0	22.5	3.0
A6	26	10	37	4.5	19.5	3
A7	20.5	10	37	4.5	25	3
A8	15.5	10	37	4.5	30	3
B1 (L53AF)	23	16	41	0	10	0

Tabelle 1: Probenzusammensetzung in Gew.-%

15

Zur Herstellung der Beschleuniger A1 bis A4 und A6 bis A8 wird Wasser ungeheizt vorgelegt. Das Magnesiumhydroxid wird darin aufgeschlämmt und Ameisensäure zugegeben, wodurch die Temperatur stark zunimmt. Danach wird das Aluminium-

hydroxid, das Aluminiumsulfat und das Diethanolamin DEA zugegeben. Das Ganze wird dann solange gerührt, bis die Reaktion abgeklungen ist und die Temperatur nach ungefähr einer Stunde auf ca. 40°C gesunken ist. Es entsteht eine Lösung welche je nach Zusammensetzung auch fein dispergierte Partikel aufweisen kann.

Zur Herstellung des Beschleunigers A5 ohne Magnesiumhydroxid oder -oxid wurde Wasser vorgeheizt vorgelegt. Die Ameisensäure wird dem Wasser zugegeben und danach das Aluminiumhydroxid zugegeben. Danach wird das Aluminiumsulfat und das Diethanolamin zugegeben. Das Ganze wird dann solange gerührt, bis die Reaktion abgeklungen ist.

In der Tabelle 2 sind die Molverhältnisse von Aluminium zu Sulfat und von Aluminium zur organischen Säure, hier Ameisensäure, der gemessenen Proben dargestellt. Die Werte der Molverhältnisse von Aluminium zur organischen Säure liegen dabei unter 0.67, vorzugsweise unter 0.60. Weiter ist der Aluminium-Gehalt der verschiedenen Beispiele angegeben.

Beispiel	Al / Sulfat	Al / organische Säure	% Al	% Al ₂ O ₃
A1	2.717	0.658	7,6	14,3
A2	2.256	0.664	6,3	11,9
A3	2.713	0.65	6,8	12,9
A4	2.356	0.662	5,9	11,2
A5	2.710	0.659	7,6	14,4
A6	2.356	0.594	5,9	11,2
A7	2.356	0.463	5,9	11,2
A8	2.356	0.386	5,9	11,2
B1	2.809	1.53	7,9	14,8

Tabelle 2: Molverhältnisse

Hydraulischen Bindemitteln können 0.1 bis 10 Gew.-% des erfindungsgemässen Beschleunigers zugegeben werden.

- 5 Zur Bestimmung der Wirksamkeit des erfindungsgemässen Beschleunigers nach den Beispielen A1 bis A6 sowie des Vergleichsbeispiels B1 wurde einer üblichen Betonmischung für die Anwendung als Spritzbeton jeweils 6% des Beschleunigers bezogen auf den Gehalt des hydraulischen Bindemittels zugemischt. Als hydraulisches Bindemittel wurde Portlandzement verwendet. Die Zumischung erfolgte je-
- 10 weils im Bereich der Spritzdüse beim Verarbeiten des Spritzbetons. Nach dem Auftragen des Spritzbetons wurde die Festigkeit des gespritzten Betons ermittelt. Dazu werden Bohrkerne mit den Abmessungen 5x5 cm entnommen. Danach wird die Druckfestigkeit der Bohrkerne mittels einer hydraulischen Presse ermittelt.

15

Überraschenderweise hat es sich gezeigt, dass durch die hohen Anteile an organischer Säure und Magnesium, trotz des reduzierten Aluminiumgehalts, die Festigkeiten nach einigen Stunden bis zu einigen Tagen viel besser sind als bei herkömmlich bekannten Beschleunigern, siehe Tabelle 3. Das Beispiel A5 zeigt zwar

20 auch eine relative hohe Festigkeit nach einem Tag, dies jedoch bei deutlich höheren Aluminiumgehalten als die Beispiel A6 bis A8. Besonders bevorzugt sind somit Ausführungen gemäss der Beispiele A4 und A6 bis A7, da durch den geringeren Al-Gehalt auch die Sulfatbeständigkeit verbessert wird.

Beispiel	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	B1
Festigkeit (MPL) nach einem Tag	18.3	16.3	14.9	16.6	20	20.5	20.6	19.5	12
Festigkeit (MPL) nach sieben Tag	47.5	40.4	45.5	48.1	48	48.5	49	47	42.1

25 Tabelle 3: Festigkeiten in N/mm²

Die erfindungsgemässen Beschleuniger können auch für andere hydraulische Bindemittel als Zement wie Mischzemente, Kalk, hydraulischer Kalk und Gips und
5 daraus hergestelltem Mörtel und Beton verwendet werden.

Selbstverständlich ist die Erfindung nicht auf das gezeigte und beschriebene Ausführungsbeispiel beschränkt.

Patentansprüche

- 5 1. Wasserbasierender Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger für hydraulische Bindemittel,
umfassend Sulfat, Aluminium und organischer Säure, wobei ein Molverhältnis von Aluminium zur organischen Säure kleiner als 0.65 ist.
- 10 2. Wasserbasierender Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass er umfasst (in Gew.-%): 14,4 bis 24,9% Sulfat, 4 bis 9,7% Aluminium und 12 - 30% organischer Säure.
- 15 3. Wasserbasierender Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger nach Anspruch 2,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Al-Gehalt des Beschleunigers angegeben als Al_2O_3 kleiner als 14%, und/oder kleiner als 13% und/oder kleiner als 12% Al_2O_3 ist.
- 20 4. Wasserbasierender Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger für hydraulische Bindemittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
herstellbar aus mindestens Aluminiumsulfat ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) und/oder Schwefelsäure, Aluminiumhydroxid ($\text{Al}(\text{OH})_3$) und organischer Säure, wobei als Aluminiumhydroxid insbesondere amorphes Aluminiumhydroxid verwendet wird.
- 25 5. Wasserbasierender Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
- 30

dass ein Molverhältnis von Aluminium zur organischen Säure kleiner als 0.60, insbesondere kleiner als 0.55 ist.

- 5 6. Wasserbasierender Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass ein Molverhältnis von Aluminium zur organischen Säure grösser als 0.38 ist.
- 10 7. Wasserbasierender Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, (in Gew.-%),
dass der bei der Herstellung verwendete Aluminiumsulfatanteil 30 - 50%
15 und / oder der Aluminiumhydroxidanteil 5 - 20% und / oder der organische Säureanteil 12 - 30% umfasst.
- 20 8. Wasserbasierender Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass er umfasst (in Gew.-%): 0 bis 4,2% und/oder 0,8 bis 2,9% und/oder 1,3 bis 2,1% Erdalkalimetall.
- 25 9. Wasserbasierender Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass bei der Herstellung (in Gew.-%) 1 - 10% Erdalkalihydroxid und / oder 1 – 10% Erdalkalioxid vorliegen.
- 30 10. Wasserbasierender Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger nach Anspruch 8 oder 9,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Erdalkalimetall Magnesium ist.

11. Wasserbasierender Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
5 dass bei der Herstellung (in Gew.-%) 0 - 10% Alkanolamin und / oder 0 - 5.0% Fließmittel und / oder 0 – 20% Stabilisator vorliegen.
12. Wasserbasierender Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
10 dadurch gekennzeichnet,
dass der pH Wert des Beschleunigers in einem Bereich von 3 bis 4 liegt.
13. Wasserbasierender Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
15 dadurch gekennzeichnet,
dass der organische Säureanteil eine Ameisensäure und / oder eine Essigsäure umfasst.
14. Verfahren zur Herstellung eines Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger
20 nach einem der Ansprüche 1 bis 13,
dadurch gekennzeichnet,
dass bei der Herstellung der wässrigen Lösung und der Zugabe der Komponenten bei der Herstellung der Lösung diese sich in einem Bereich von Raumtemperatur bis 100°C erwärmt.
25
15. Verfahren zur Herstellung eines Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger nach einem der Ansprüche 8 bis 13,
dadurch gekennzeichnet,
30 dass Erdalkalihydroxid und / oder Erdalkalioxid, dass organische Säure und dass die weiteren Komponenten in beliebiger Reihenfolge Wasser zugegeben werden, wodurch sich das Gemisch stark erhitzt.

16. Verfahren zur Herstellung eines Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger nach Anspruch 15,
dadurch gekennzeichnet,
dass Aluminium-Sulfat durch eine Reaktion einer basischen Aluminiumver-
5 bindung mit Schwefelsäure erzeugt wird.
17. Verfahren zur Herstellung eines Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger nach Anspruch 15 oder 16,
dadurch gekennzeichnet,
10 dass sich das Gemisch auf bis zu 100°C erhitzt.
18. Verfahren zur Herstellung eines Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger nach Anspruch 15 oder 16,
dadurch gekennzeichnet,
15 dass das Wasser ungeheizt vorgelegt wird.
19. Verfahren zur Beschleunigung des Abbindens und Erhärtens von hydraulischen Bindemitteln sowie daraus hergestelltem Mörtel oder Beton,
dadurch gekennzeichnet,
20 dass einem Gemisch, welches hydraulische Bindemittel enthält, einen Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger nach den Ansprüchen 1 bis 13 in einer Menge von 0.1 bis 10 Gew.-% bezogen auf das Gewicht des hydraulischen Bindemittels zugegeben wird.
20. Verwendung des Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger nach Anspruch 1 bis 13 in einem Spritzbeton oder Spritzmörtel.
- 25

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C04B40/00
 //(C04B40/00, C04B22:06, 22:14, 24:04)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 03/106375 A (CONSTRUCTION RESEARCH & TECHNOLOGY GMBH; ANGELSKAAR, TERJE; IWATA, RAI) 24 December 2003 (2003-12-24) pages 2-4	1-20
X	WO 00/78688 A (HOFMANN THOMAS ; MBT HOLDING AG (CH)) 28 December 2000 (2000-12-28) the whole document	1, 3-6, 11-20
X	WO 03/029163 A (MBT HOLDING AG ; ANGELSKAAR TERJE (CH)) 10 April 2003 (2003-04-10) page 2, line 25 - page 4, line 14	2-4, 6, 7, 11-17, 19, 20
A		1
	----- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

*** Special categories of cited documents :**

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 June 2005

Date of mailing of the international search report

10/06/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gattinger, I

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 196 25 853 A1 (SANDOZ-PATENT-GMBH, 79539 LOERRACH, DE) 2 January 1997 (1997-01-02) page 2, columns 44-67	1,3,5,6, 11-15, 17-20
A	WO 01/42165 A (HOFMANN THOMAS ; MBT HOLDING AG (CH)) 14 June 2001 (2001-06-14) page 2, lines 1-6 page 3, lines 1-17	1-20
A	WO 03/045872 A (MBT HOLDING AG; ANGELSKAAR, TERJE) 5 June 2003 (2003-06-05) page 2, columns 7-12	1-20
A	WO 98/18740 A (LUNKENHEIMER RUDOLF ; SEDELIES REINHOLD (DE); ALTMANN HORST (DE); BREK) 7 May 1998 (1998-05-07) page 2, line 26 - page 3, line 32	8-10

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 03106375	A	24-12-2003	AU 2003237674 A1	31-12-2003
			WO 03106375 A1	24-12-2003
			EP 1513783 A1	16-03-2005
			JP 2004035387 A	05-02-2004
			JP 2004026630 A	29-01-2004
			WO 2004076382 A1	10-09-2004
WO 0078688	A	28-12-2000	AT 243667 T	15-07-2003
			DE 60003517 D1	31-07-2003
			DE 60003517 T2	06-05-2004
			WO 0078688 A1	28-12-2000
			EP 1114004 A1	11-07-2001
			ES 2202145 T3	01-04-2004
			JP 2003502269 T	21-01-2003
			NO 20010774 A	15-02-2001
			PT 1114004 T	28-11-2003
			US 6723163 B1	20-04-2004
WO 03029163	A	10-04-2003	CA 2461270 A1	10-04-2003
			WO 03029163 A2	10-04-2003
			EP 1430006 A2	23-06-2004
			JP 2005503991 T	10-02-2005
			MX PA04002740 A	29-07-2004
			TW 593200 B	21-06-2004
DE 19625853	A1	02-01-1997	AT 402920 B	25-09-1997
			AT 113896 A	15-02-1997
			AU 706917 B2	01-07-1999
			AU 5617796 A	09-01-1997
			CH 691123 A5	30-04-2001
			ES 2121689 A1	01-12-1998
			FR 2736046 A1	03-01-1997
			GB 2302688 A ,B	29-01-1997
			GR 96100216 A	28-02-1997
			IT RM960447 A1	29-12-1997
			JP 9012350 A	14-01-1997
			US 5997630 A	07-12-1999
WO 0142165	A	14-06-2001	AT 240913 T	15-06-2003
			AU 2671901 A	18-06-2001
			BR 0016261 A	20-08-2002
			CA 2393458 A1	14-06-2001
			CN 1407954 A	02-04-2003
			DE 60002918 D1	26-06-2003
			DE 60002918 T2	24-12-2003
			WO 0142165 A2	14-06-2001
			EP 1237827 A2	11-09-2002
			ES 2199894 T3	01-03-2004
			HR 20020519 A2	31-08-2004
			HU 0204379 A2	28-06-2003
			JP 2003516303 T	13-05-2003
			MX PA02005709 A	23-10-2002
			NO 20022662 A	08-08-2002
			NZ 519441 A	30-05-2003
			PL 355533 A1	04-05-2004
			PT 1237827 T	31-10-2003
			SK 9772002 A3	04-03-2003
			US 2002195026 A1	26-12-2002

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0142165	A		US 2004255825 A1	23-12-2004
			ZA 200204826 A	15-09-2003
WO 03045872	A	05-06-2003	AU 2002365500 A1	10-06-2003
			BR 0214493 A	14-09-2004
			CA 2466599 A1	05-06-2003
			WO 03045872 A1	05-06-2003
			EP 1448494 A1	25-08-2004
			JP 2005510443 T	21-04-2005
WO 9818740	A	07-05-1998	WO 9818740 A1	07-05-1998
			AT 196453 T	15-10-2000
			CA 2271629 A1	07-05-1998
			CZ 9901399 A3	17-11-1999
			DE 59605932 D1	26-10-2000
			DK 946451 T3	13-11-2000
			EP 0946451 A1	06-10-1999
			FI 990920 A	23-04-1999
			GR 3035038 T3	30-03-2001
			JP 2001509124 T	10-07-2001
			KR 2000052720 A	25-08-2000
			NO 991769 A	14-04-1999
			PL 332831 A1	11-10-1999
			SK 51599 A3	10-12-1999
			US 6302954 B1	16-10-2001

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C04B40/00 //(C04B40/00, C04B22:06, 22:14, 24:04)		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C04B		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 03/106375 A (CONSTRUCTION RESEARCH & TECHNOLOGY GMBH; ANGELSKAAR, TERJE; IWATA, RAI) 24. Dezember 2003 (2003-12-24) Seiten 2-4	1-20
X	WO 00/78688 A (HOFMANN THOMAS ; MBT HOLDING AG (CH)) 28. Dezember 2000 (2000-12-28) das ganze Dokument	1, 3-6, 11-20
X	WO 03/029163 A (MBT HOLDING AG ; ANGELSKAAR TERJE (CH)) 10. April 2003 (2003-04-10) Seite 2, Zeile 25 - Seite 4, Zeile 14	2-4, 6, 7, 11-17, 19, 20
A	----- -/-	1
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
1. Juni 2005		10/06/2005
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Gattinger, I

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
X	DE 196 25 853 A1 (SANDOZ-PATENT-GMBH, 79539 LOERRACH, DE) 2. Januar 1997 (1997-01-02) Seite 2, Spalten 44-67 -----	1,3,5,6, 11-15, 17-20
A	WO 01/42165 A (HOFMANN THOMAS ; MBT HOLDING AG (CH)) 14. Juni 2001 (2001-06-14) Seite 2, Zeilen 1-6 Seite 3, Zeilen 1-17 -----	1-20
A	WO 03/045872 A (MBT HOLDING AG; ANGELSKAAR, TERJE) 5. Juni 2003 (2003-06-05) Seite 2, Spalten 7-12 -----	1-20
A	WO 98/18740 A (LUNKENHEIMER RUDOLF ; SEDELIES REINHOLD (DE); ALTMANN HORST (DE); BREK) 7. Mai 1998 (1998-05-07) Seite 2, Zeile 26 - Seite 3, Zeile 32 -----	8-10

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 03106375 A	24-12-2003	AU 2003237674 A1	31-12-2003
		WO 03106375 A1	24-12-2003
		EP 1513783 A1	16-03-2005
		JP 2004035387 A	05-02-2004
		JP 2004026630 A	29-01-2004
		WO 2004076382 A1	10-09-2004
WO 0078688 A	28-12-2000	AT 243667 T	15-07-2003
		DE 60003517 D1	31-07-2003
		DE 60003517 T2	06-05-2004
		WO 0078688 A1	28-12-2000
		EP 1114004 A1	11-07-2001
		ES 2202145 T3	01-04-2004
		JP 2003502269 T	21-01-2003
		NO 20010774 A	15-02-2001
		PT 1114004 T	28-11-2003
		US 6723163 B1	20-04-2004
WO 03029163 A	10-04-2003	CA 2461270 A1	10-04-2003
		WO 03029163 A2	10-04-2003
		EP 1430006 A2	23-06-2004
		JP 2005503991 T	10-02-2005
		MX PA04002740 A	29-07-2004
		TW 593200 B	21-06-2004
DE 19625853 A1	02-01-1997	AT 402920 B	25-09-1997
		AT 113896 A	15-02-1997
		AU 706917 B2	01-07-1999
		AU 5617796 A	09-01-1997
		CH 691123 A5	30-04-2001
		ES 2121689 A1	01-12-1998
		FR 2736046 A1	03-01-1997
		GB 2302688 A ,B	29-01-1997
		GR 96100216 A	28-02-1997
		IT RM960447 A1	29-12-1997
		JP 9012350 A	14-01-1997
		US 5997630 A	07-12-1999
WO 0142165 A	14-06-2001	AT 240913 T	15-06-2003
		AU 2671901 A	18-06-2001
		BR 0016261 A	20-08-2002
		CA 2393458 A1	14-06-2001
		CN 1407954 A	02-04-2003
		DE 60002918 D1	26-06-2003
		DE 60002918 T2	24-12-2003
		WO 0142165 A2	14-06-2001
		EP 1237827 A2	11-09-2002
		ES 2199894 T3	01-03-2004
		HR 20020519 A2	31-08-2004
		HU 0204379 A2	28-06-2003
		JP 2003516303 T	13-05-2003
		MX PA02005709 A	23-10-2002
		NO 20022662 A	08-08-2002
		NZ 519441 A	30-05-2003
		PL 355533 A1	04-05-2004
		PT 1237827 T	31-10-2003
		SK 9772002 A3	04-03-2003
		US 2002195026 A1	26-12-2002

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0142165	A	US 2004255825 A1 ZA 200204826 A	23-12-2004 15-09-2003
WO 03045872	A	05-06-2003	
		AU 2002365500 A1 BR 0214493 A CA 2466599 A1 WO 03045872 A1 EP 1448494 A1 JP 2005510443 T	10-06-2003 14-09-2004 05-06-2003 05-06-2003 25-08-2004 21-04-2005
WO 9818740	A	07-05-1998	
		WO 9818740 A1 AT 196453 T CA 2271629 A1 CZ 9901399 A3 DE 59605932 D1 DK 946451 T3 EP 0946451 A1 FI 990920 A GR 3035038 T3 JP 2001509124 T KR 2000052720 A NO 991769 A PL 332831 A1 SK 51599 A3 US 6302954 B1	07-05-1998 15-10-2000 07-05-1998 17-11-1999 26-10-2000 13-11-2000 06-10-1999 23-04-1999 30-03-2001 10-07-2001 25-08-2000 14-04-1999 11-10-1999 10-12-1999 16-10-2001